

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-163823

(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.Cl.

B01D 39/20

B01D 46/00

(21)Application number : 05-315199

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 15.12.1993

(72)Inventor : KOTANI WATARU
ONO YOSHIRO
KUMAZAWA KAZUHIKO

(54) POROUS CERAMIC HONEYCOMB FILTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a porous ceramic honeycomb filter being suitable for removing fine particles in exhaust gas from a diesel engine, with a long collecting time and with a small number of time of regenerations.

CONSTITUTION: Porosity of a porous ceramic honeycomb filter is 45-60% and a relation between the specific surface area (Mm^2/g) of the whole fine pores opened and penetrated from the surface to the inside and the surface roughness ($N\mu m$) on the surface of the filter is in a range of $1,000M+85N \geq 530$. The thermal expansion coefficient of this filter in the flow path direction at $40-800^\circ C$ is made smaller than $0.5 \times 10^{-6}/^\circ C$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2726616

[Date of registration] 05.12.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

1. JP,2726616;B

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] In the porosity ceramic honeycomb filter used in order to divide into a gaseous phase and solid phase the mixed phase which consists of solid phase and a gaseous phase The porosity is 60% or less 45% or more, the pore volume of 100 micrometers or more of the aperture is 10% or less of total pore volume, and it goes to the interior from the front face. The specific surface area of opening and all the pores to penetrate (Mm²/g), The porosity ceramic honeycomb filter which there is relation to the range of 1000M+85N^{>=}530 with the surface roughness (Nmum) in the filter front face, and is characterized by the coefficient of thermal expansion of 40-800 degrees C of the direction of passage being smaller than 0.5x10⁻⁶/degree C.

[Claim 2] The porosity ceramic honeycomb filter characterized by the number of the pores which carry out opening to the front face being two or more [1000 //mm] in the porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1.

[Claim 3] The porosity ceramic honeycomb filter characterized by the area of the pore which carries out opening to the front face being 15% or more of the area on the front face of a filter in the porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1.

[Claim 4] The porosity ceramic honeycomb filter characterized by the average pore size being 40 micrometers or less in the porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1.

[Claim 5] The porosity ceramic honeycomb filter characterized by the pore volume of 40 micrometers or less of the aperture being 60% or more of total pore volume in the porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1.

[Claim 6] The porosity ceramic honeycomb filter characterized by the quality of the material being the quality of cordierite in the porosity ceramic honeycomb filter shown by claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a suitable porosity ceramic filter and its suitable manufacture approach to remove the particle (soot) contained in the exhaust gas of a diesel power plant.

[0002]

[Description of the Prior Art] The porosity ceramic honeycomb filter which consists of cordierite is effective as a filter which is excellent in thermal resistance compared with other ingredients, and is used especially at an elevated temperature. For example, it is used as a filter which carries out uptake of the particle which exists in the exhaust gas of the car which carries a diesel power plant.

[0003] Three, the collection efficiency of a particle (soot), uptake time amount, and pressure loss, are one of those which are made important about the property of a porosity ceramic honeycomb filter. Especially, uptake time amount is the time amount which is below constant-pressure loss and can carry out uptake of the soot, and is desirable. [of the longer one] One with desirable extending uptake time amount is because the count which reproduces a filter by combustion can become fewer and degradation of a filter can be suppressed.

[0004] Although it is an easy thing to make uptake time amount extend by opening many atmospheric-air holes in the wall which forms a filter, and reducing pressure loss, since collection efficiency falls, it is not desirable to open the atmospheric-air hole which the wall of a filter has. In order to make this uptake engine performance improve, the technique which controls the ratio of the stoma that aperture of whose is 5-40 micrometers, and a 40-100-micrometer osculum 5 to 40 times about the pore which carries out opening to a filter front face is indicated by JP,61-129015,A. However, since it not only becomes cost quantity, but [since it is necessary to add a firing agent in order to control surface pore by this technique,] an improvement which suppresses the rise of pressure loss is not made, the load to an engine becomes large.

[0005] Moreover, the technique in which the whole particle (3% or less and 45 micrometers or less) performs pore control, and improves the uptake engine performance when a particle 150 micrometers or more makes the talc in a cordierite-ized raw material and grain size of a silica 25% or less of the whole by weight % by weight % is indicated by JP,3-284313,A. However, with this technique, in order to improve the uptake engine performance, talc and not only a silica but the kaolin and alumina which are other main raw materials were using the coarse grain raw material. It was possible to have improved the uptake engine performance (uptake time amount) by controlling the particle size distribution of talc and a silica raw material, after using a kaolin with a coarse grain size and an alumina raw material. However, since the kaolin and the alumina were also using the coarse grain raw material, there was a fault that the reactivity at the time of the cordierite formation in a baking process worsened, and the coefficient of thermal expansion of a honeycomb structure object became high.

[0006] Although the technique of having suppressed pressure loss and lengthening uptake time amount by furthermore forming a well hole in a filter septum at JP,58-70814,A was indicated, although surely uptake time amount became long, with this technique, collection efficiency fell remarkably.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In such a conventional porosity ceramic honeycomb filter, if it is going to acquire high collection efficiency, the rise of the pressure loss by soot uptake will take place early. That is, the time amount (uptake time amount) which can use a filter, maintaining pressure loss below at practical use level becomes short. Therefore, when attaching such a filter in the exhaust gas network of a car which carries a diesel power plant, it was difficult to use such a filter under the conditions which reproduce a filter once per day. Moreover, degradation of a filter and an erosion happen partially and make the engine performance as a filter fall remarkably, when the count of

playback of a filter increases.

[0008] The purpose of this invention has long uptake time amount, and the count of playback is to offer the porosity ceramic honeycomb filter for which there are and it is sufficient. [few] Moreover, another purpose of this invention is to offer the porosity ceramic filter which improved the thermal shock resistance under elevated-temperature use (it is dependent on coefficient of thermal expansion), and the two properties of the uptake engine performance to coincidence.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the porosity ceramic honeycomb filter of this invention In the porosity ceramic honeycomb filter used in order to divide into a gaseous phase and solid phase the mixed phase which consists of solid phase and a gaseous phase The porosity is 60% or less 45% or more, the pore volume of 100 micrometers or more of the aperture is 10% or less of total pore volume, and it goes to the interior from the front face. The specific surface area of opening and all the pores to penetrate (Mm^2/g), There is relation to the range of $1000M+85N \geq 530$ with the surface roughness ($N_{\mu m}$) in the filter front face, and it is characterized by the coefficient of thermal expansion of 40-800 degrees C of the direction of passage being smaller than $0.5 \times 10^{-6}/\text{degree C}$. Here, "specific surface area of pore" means the surface area of the pore of the porosity honeycomb structure object per unit weight. Lock out pore is not included including the area of the pore which exists in a honeycomb wall surface. [0010] ** In the above-mentioned porosity ceramic filter, it is characterized by the coefficient of thermal expansion of 40-800 degrees C of the direction of passage being smaller than $0.5 \times 10^{-6}/\text{degree C}$.

** The number of the pores which carry out opening to the front face in the above-mentioned porosity ceramic honeycomb filter is 2 1000 pieces/mm. It is characterized by being above.

** In the above-mentioned porosity ceramic honeycomb filter, it is characterized by the area of the pore which carries out opening to the front face being 15% or more of the area on the front face of a filter.

[0011] ** In the above-mentioned porosity ceramic honeycomb filter, it is characterized by the average pore size being 40 micrometers or less.

** In the above-mentioned porosity ceramic honeycomb filter, it is characterized by the pore volume of 100 micrometers or more of the aperture being 10% or less of total pore volume.

** In the above-mentioned porosity ceramic honeycomb filter, it is characterized by the pore volume of 40 micrometers or less of the aperture being 60% or more of total pore volume.

[0012] ** In the above-mentioned porosity ceramic honeycomb filter, it is characterized by the quality of the material being the quality of cordierite. The filter with which are satisfied of the conditions of the use in a real vehicle can be obtained by extending uptake time amount rather than the filter by the conventional technique, maintaining the collection efficiency of a porosity ceramic filter to 90% or more. As the concrete approach, in order to extend uptake time amount, it found out that the porosity ceramic filter which made the number of the penetrated pores which carried out the chain which controls the rise of pressure loss increase from the area (for it to be called effective filter area below) which carries out uptake of the soot to a ceramic filter front face, and a filter front face to the interior was effective.

[0013] As a result of various experiments, when it was going to acquire 1.5 times as much uptake time amount as the filter created by the conventional technique, specifically, it found out that it was required to fill the relation of $1000M+85N \geq 530$ toward the interior between opening and the specific surface area (M) of all the pores to penetrate, and the surface roughness on the front face of a filter (N) from a front face. The increment in the chain hole inside a filter is acquired by the increment in the pore specific surface area of the pore which exists in the front face and interior. That is, when it is the same pore volume, the number of pores will increase that the surface area increases. And the probability for pores to contact because the number of holes increases becomes high, and it is easy coming to also follow chain nature on it. In order to make the pore surface area of the pore which exists in a filter increase, it is effective to make a talc raw material into a particle and to open many stomata.

[0014] It is thought from the mechanism that on the other hand uptake of the soot discharged from a diesel power plant is carried out on the surface of a filter that the increment in effective filter area is an increment in the uptake area on the front face of a filter. In order to make effective filter area increase, it is effective to make surface roughness coarse and to make uptake area increase. It is effective to use a silica raw material as coarse grain, for making coarse surface roughness on the front face of a filter.

[0015] Although it is possible for also making the pore specific surface area in a filter and surface roughness increase independently to improve the uptake engine performance, it becomes a still better improvement that both M and N make it increase, filling the relation of $1000M+85N \geq 530$ between pore specific surface area (M) and the surface roughness on the front face of a filter (N). As a pore formation raw material, talc and a silica can be considered as a large thing of

especially the contribution of pore formation. It became possible for the mean particle diameter of these two raw materials to fill the relation of \geq (mean particle diameter of 2x silica) (mean particle diameter of talc), and for the mean particle diameter of talc to be satisfied with using the raw material system whose mean particle diameter of 40-micrometer or less silica is 80 micrometers or less of the relation of $1000M+85N \geq 530$, and to extend uptake time amount.

[0016] As a combination of the grain size of talc and a silica, as shown in drawing 1, the following common cases can be considered. Although a result whose pore specific surface area (M) the pore which many stomata will exist uniformly since the effectiveness of particle shape does not show up in both raw materials since both grain size of talc and a silica is fine in the case of a case 1, but a raw material distributes to homogeneity, and carries out a chain increases, and increases is brought, however since the particle is fine, an increment in surface roughness (N) cannot be desired.

[0017] In the case of a case 2, since grain size is fine, the effectiveness of particle shape does not show up but talc is distributed to homogeneity. Moreover, effectiveness (coarse particles gather near the center of a rib) of the configuration received although it is coarse and coarse since the particle itself is spherical therefore cannot show up easily, and the silica is also distributing this to homogeneity. Therefore, the coarse silica located in a front face increases surface roughness (N), and fine talc makes a stoma increase on the whole, pore specific surface area (M) is made increased, and it is the best.

[0018] In the case of a case 3, since a silica raw material is fine, it is distributed to homogeneity. However, a talc raw material is an assembly and a cone to a part for a rib core that the effectiveness of particle shape tends to show up since it is coarse and stratified. Therefore, an increment in surface roughness (N) cannot be desired that coarse particles cannot gather in a filter front face easily. Moreover, since many coarse particles will exist also in the center of filter section and an osculum will arise, pore specific surface area (M) decreases and the chain nature of pore also worsens in connection with it.

[0019] In the case of a case 4, since talc and a silica raw material are coarse, talc will be distributed centering on a rib and, on the whole, an assembly and a silica will distribute them to homogeneity. Therefore, by the coarse silica particle which exists in a filter front face, although surface roughness (N) increases, since the particle is coarse on the whole, only an osculum is produced, but pore specific surface area (M) decreases and worsens about chain nature in connection with it.

[0020]

[Function and Effect(s) of the Invention] According to this invention, by making the number of the penetrated pores which carried out the chain from the effective filter area and the filter front face of a ceramic filter to the interior increase, uptake time amount is longer than the conventional technique, and few honeycomb filters which are a count of playback are obtained.

[0021]

[Example] Hereafter, the example of this invention is described. The porosity ceramic filter by this invention is the following, and is made and manufactured. First, SiO_2 centering on the point forming [cordierite theoretical] : 42 - 56 % of the weight, aluminum 2O_3 : So that it may become a field (30 - 45 % of the weight, and MgO :12-16 % of the weight) Talc, A kaolin, an alumina, a silica, and other cordierite-ized raw materials are prepared. Ostomy agents, such as graphite, are added to this mixture zero to 50% of the weight, solvents, such as shaping assistants, such as a methyl cellulose and a surfactant, water, and alcohol, are added further, mixed kneading is carried out, and it considers as a honeycomb structure object by extrusion molding. On the other hand, an edge and an another side edge are blockaded by turns (1000 nyctalopia **** stop), and the ceramic filter of the backward and the through tube which calcinated this honeycomb structure object at the temperature to which a cordierite-ized reaction may advance enough which is predetermined is obtained.

[0022] Further, an example is given and the example of this invention is explained. The cordierite-ized raw material of various grain size as shown in Table 1 as an illustration sample of this invention was prepared. Kneading mixing of these was carried out, and it fabricated to rib thickness:0.45mm and size:118phimmx152Lmm, and considered as the ceramic filter. About these ceramic filters, porosity, pore distribution, and measurement of pore specific surface area were performed with the method of mercury penetration. Moreover, surface roughness was measured with the contact process. About surface opening pore, it analyzed using the image processing system. Furthermore, measurement of collection efficiency and pressure loss was performed as a filter shape.

[0023] The result is shown in Table 1 and 2. Sample numbers 1-8 were made into the example of a comparison among Table 1, and 9-17 were made into the example of this invention. The property of the sample numbers 1-17 in Table 1 is shown in Table 2. Measurement of the uptake time amount in Table 2 was performed by measuring time amount until the value of pressure loss rises to $1.6 \times 10^3 \text{ mmH}_2\text{O}$. The measurement result of pressure loss is shown in drawing 2. In

addition, since collection efficiency is low about sample numbers 3 and 4, it is not illustrated.

[0024]

[Table 1]

試料 番号	タルク 平均 粒子径 (μm)	シリカ 平均 粒子径 (μm)	カオリン 平均 粒子径 (μm)	アルミナ 平均 粒子径 (μm)	タルク 平均粒子径 ／シリカ 平均粒子径	グラファイト 添加量 (%)	
3	60.0	85.0	8.5	5.5	0.75	20	比 較 例
4	22.3	100.0	3.3	1.8	2.23	20	
5	30.0	使用せず	8.5	5.5	—	20	
6	80.0	19.8	3.3	1.8	4.04	20	
7	22.3	6.0	3.3	1.8	3.72	20	
8	11.3	5.0	3.3	1.8	2.26	25	
9	40.0	20.0	3.3	1.8	2.00	30	実 施 例
10	40.0	31.0	3.3	1.8	1.29	10	
11	22.3	19.8	3.3	1.8	1.13	15	
12	22.3	19.8	3.3	1.8	1.13	20	
13	10.0	40.0	3.3	1.8	0.25	20	
14	40.0	40.0	4.5	1.8	1.00	20	
15	10.9	19.8	3.3	1.8	0.55	25	
16	3.8	19.8	3.3	1.8	0.19	30	
17	3.8	6.0	3.3	1.8	0.63	30	

[0025]

[Table 2]

試料番号	細孔比表面積 (m^2/g)	表面粗さ (μm)	気孔率 (%)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}C$)	1000M+85N 値	細孔容積			平均細孔径 (μm)	表面開口細孔		捕集 効率 (%)	捕集 時間 (分)
						$\leq 40\mu m$ (%)	$\geq 100\mu m$ (%)			総数 (個/ cm^2)	面積率 (%)		
3	0.06	7.1	53	0.93	664	54.8	11.2	42.1	700	18.3	54.0	>50	実 施 例
4	0.10	6.8	56	0.41	678	52.1	12.4	20.0	1000	16.3	61.0	>50	
5	0.07	3.8	49	0.56	393	89.4	3.1	14.1	2200	15.0	95.0	10.0	
6	0.11	4.2	53	0.44	467	58.9	9.0	33.8	1100	16.3	90.0	10.7	
7	0.19	3.7	51	0.28	505	93.8	2.3	10.9	2100	17.1	97.3	13.0	実 施 例
8	0.26	3.1	49	0.19	523	91.0	2.8	19.2	3800	17.0	94.3	14.9	
9	0.14	4.6	54	0.29	531	62.0	5.9	34.0	1000	15.8	90.3	15.0	
10	0.15	7.4	45	0.33	779	73.7	5.7	24.6	900	11.1	90.5	20.9	
11	0.10	5.1	46	0.08	534	89.7	3.0	15.0	1400	17.4	97.6	15.1	実 施 例
12	0.17	5.2	52	0.10	612	91.1	2.9	14.8	1800	16.1	98.0	21.5	
13	0.22	6.5	55	0.23	773	86.2	3.5	18.3	2400	15.7	90.1	35.1	
14	0.09	6.9	55	0.46	677	60.4	7.5	34.6	1200	15.2	90.2	28.5	
15	0.35	3.8	53	0.08	673	96.1	1.8	6.9	4100	18.3	97.6	29.6	実 施 例
16	0.29	4.3	50	0.01	656	90.8	3.0	9.9	4600	16.1	96.7	28.1	
17	0.40	2.3	47	0.01	596	97.1	0.9	5.1	5600	15.8	98.6	19.9	

[0026] In order to reduce pressure loss, when grain size, such as talc and a silica, is enlarged too much like the sample numbers 3 and 4 in Table 2, since the pore beyond aperture:100micrometer increases and collection efficiency falls sharply, the use range is limited in real use. From a viewpoint of collection-efficiency maintenance to as mentioned above, an aperture: In order to stop the rate of pore 100 micrometers or more to 10% or less, it is desirable to set especially use silica grain size to 80 micrometers or less.

[0027] The result of having plotted the uptake time amount of the sample numbers 5-17 in Table 2 to pore specific surface area (M: m^2/g) and surface roughness (N:micrometer) is shown in drawing 3. A white round head shows

sample numbers 5-8, and a black dot shows sample numbers 9-17. Moreover, the figure beside data shows a sample number and the figure in a parenthesis shows uptake time amount (minute). It depends for uptake time amount to pore specific surface area (M) and surface roughness (N) strongly so that more clearly than drawing. From it being the need, at least 1.5 times as many uptake time amount as this in real use to the conventional silica article which is not used [which was shown in the sample number 5 as an example of a comparison] sample numbers 8, 9, and 11 (uptake time amount is near 1.5 times of elegance conventionally) -- $1000M+85N \geq 530$ -- relation was obtained and it became clear that the filter which has the pore specific surface area (M) which fills this relation, and surface roughness (N) was excellent in uptake time amount. Such long uptake time amount is acquired that a $1000M+85N$ value is generally large as shown in the sample numbers 9-17 in Table 2.

[0028] On the other hand, the number of surface opening pores is 2 1000 pieces/mm like a sample number 10. If it becomes the following, the permeability in an uptake side will decrease, and uptake time amount is shortened to the thing (sample number 13) of this level by the value which is $1000M+85N$. Moreover, if the rate of a stoma 40 micrometers or less becomes low with 60% like a sample number 14, uptake time amount will be shortened by the $1000M+85N$ value to the thing (sample number 15) of this level. As mentioned above, in uptake time amount extension, it is so desirable that there are many stomata 40 micrometers or less and there are more many surface opening pores (or rate of area).

[0029] The manufacture approach of a filter of having the property of filling unrelated relation is as follows $1000M+85N \geq 530$. The target filter is obtained by control of pore specific surface area (M) and surface roughness (N) being possible, and using the talc of the grain size of the 2 double less or equal especially to use silica grain size by talc and the silica, among use raw materials.

[0030] Like the sample number 17 in Table 2, when talc grain size and silica grain size are small, since the number of stomata increases and chain nature becomes good, the value of pore specific surface area (M) is improved greatly, and they can attain extension of uptake time amount. Like the sample number 14 in Table 2, the value of surface roughness (N) is greatly improved by big surface open pore formation by the silica with a big grain size, and talc grain size and silica grain size can attain extension of uptake time amount, when [comparison] large.

[0031] Like the sample number 13 in Table 2, small, when silica grain size is enlarged, while the value of pore specific surface area (M) is greatly improved in it because chain nature becomes good because talc with a small grain size distributes uniformly in a rib, the value of surface roughness (N) is greatly improved by big surface open pore formation of a silica with a big grain size, and uptake time amount can extend talc grain size greatly.

[0032] When talc grain size becomes larger [silica grain size] than twice like the sample numbers 6, 7, and 8 in Table 2, Talc is stratified when silica grain size is more greatly made smaller especially for talc grain size. Since the silica with a small grain size cannot form a big surface open pore, the value of surface roughness (N) also falls, at the same time the value of pore specific surface area (M) falls because the increase of an osculum blockaded by gathering in the interior of a rib and chain nature worsen, since it is extrusion molding when grain size is large. For this reason, the extended effectiveness of uptake time amount is thin. Especially about talc, an internal lock out hole can be decreased as compared with surface pore by setting grain size to 40 micrometers or less.

[0033] as mentioned above, the thing for which the talc of the grain size of the 2 double less or equal is used to use silica grain size -- $1000M+85N \geq 530$ -- the filter which has the pore specific surface area (M) which fills relation, and surface roughness (N) is obtained, and this is the outstanding filter of 1.5 or more times of the former [time amount / uptake]. Moreover, low-fever expansion-ization of a filter is important in order to raise thermal shock resistance. When the coefficient of thermal expansion of a filter is too large, it is because problems, such as crack initiation, will be caused by the temperature gradient in the filter by particle combustion at the time of filter playback and the life of a filter will be shortened.

[0034] In this invention, by using the particle possible kaolin and an alumina raw material, reactivity at the time of cordierite formation was improved, and the coefficient of thermal expansion was made low. By considering as less than [kaolin:5micrometer] and less than [alumina:2micrometer] among the raw materials specifically used at the time of manufacture as shown in Table 1, as shown in Table 2, the coefficient of thermal expansion was able to be made into less than [$0.5 \times 10^{-6} / \text{degree C}$]. Moreover, although it is [some] by making a kaolin and an alumina raw material into a particle, a stoma will be opened into a filter septum and the free passage nature of the pore of a filter will also improve. Furthermore, the raw material grain size of talc and a silica was adjusted on it, and the uptake engine performance (uptake time amount) has been improved.

[0035] Moreover, in order to secure porosity (45%), a certain amount of thing to do for the amount use of the ostomy agent is desirable.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

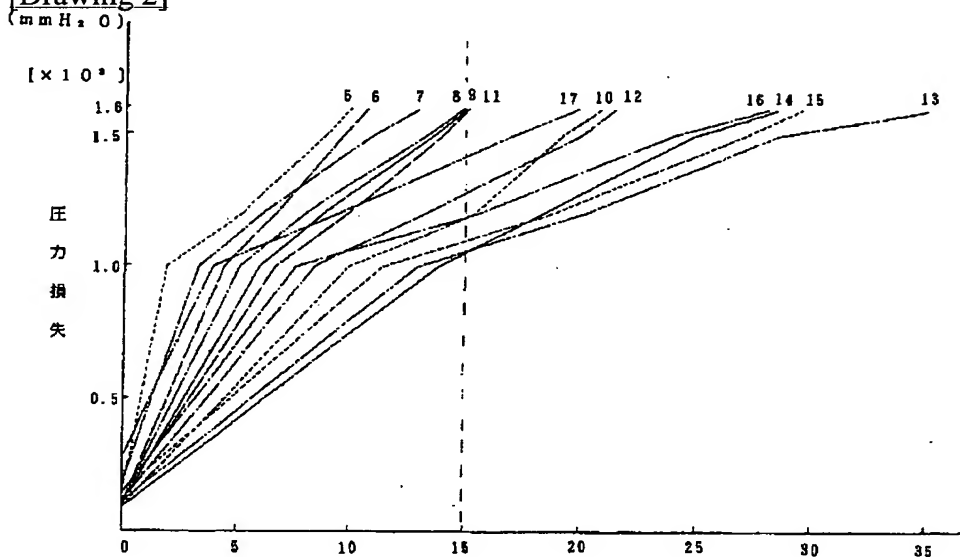
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

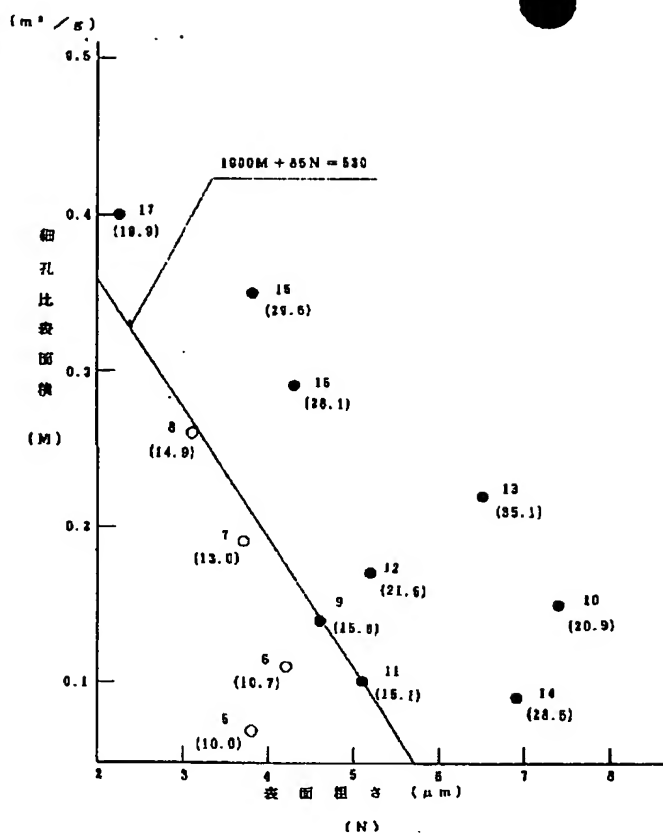
[Drawing 1]

	タルク 粒度	シリカ 粒度	押出成型品内の タルク (○)、シリカ (△) 原料分散状態	細孔比 表面積 (M)	表面 粗さ (N)
ケース 1	細かい	細かい		○	×
ケース 2	細かい	粗い		○	○
ケース 3	粗い	細かい		×	×
ケース 4	粗い	粗い		×	○

[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2726616号

(45) 発行日 平成10年(1998) 3月11日

(24) 登録日 平成9年(1997)12月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 39/20			B 0 1 D 39/20	D
46/00	3 0 2		46/00	3 0 2

請求項の数6 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-315199
(22) 出願日 平成5年(1993)12月15日
(65) 公開番号 特開平7-163823
(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(73) 特許権者 000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(72) 発明者 小谷 亘
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
日本碍子株式会社内
(72) 発明者 小野 芳朗
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
日本碍子株式会社内
(72) 発明者 熊澤 和彦
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
日本碍子株式会社内
(74) 代理人 弁理士 服部 雅紀
審査官 新居田 知生

(54) 【発明の名称】 多孔質セラミックハニカムフィルタ

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固相および気相からなる混合相を気相と固相に分離するために用いる多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その気孔率が45%以上60%以下であり、その孔径100μm以上の細孔容積が全細孔容積の10%以下であり、その表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積(Mm²/g)と、そのフィルタ表面における表面粗さ(Nμm)との関係が1000M+85N≥530の範囲に有り、その流路方向の40~800℃の熱膨張係数が0.5×10⁻⁶/℃より小さいことを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項2】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の数が1000個/mm²以上であることを特徴とする多孔質セ

2

ラミックハニカムフィルタ。

【請求項3】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の面積がフィルタ表面の面積の15%以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項4】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その平均細孔径が40μm以下であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項5】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その孔径40μm以下の細孔容積が全細孔容積の60%以上であることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【請求項6】 請求項1で示す多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その材質がコーゼライト質であ

ることを特徴とする多孔質セラミックハニカムフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる微粒子（スート）を除去するのに好適な、多孔質セラミックフィルタとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】コーゼライトからなる多孔質セラミックハニカムフィルタは他の材料に比べて耐熱性に優れ、特に高温で使用されるフィルタとして有効である。例えば、ディーゼルエンジンを搭載する車両の排ガス中に存在する微粒子を捕集するフィルタとして使用されている。

【0003】多孔質セラミックハニカムフィルタの特性に関して重要とされているものに微粒子（スート）の捕集効率、捕集時間および圧力損失の3つがある。中でも捕集時間は一定圧力損失以下でスートを捕集できる時間で長い方が好ましい。捕集時間を延長することが望ましいのは、燃焼によりフィルタを再生させる回数が減りフィルタの劣化を抑えることができるためである。

【0004】フィルタを形成する壁体到大気孔を数多く開けて圧力損失を低下させることにより捕集時間を延長させることは容易なことであるが、フィルタの壁体に多過ぎる大気孔を開けることは捕集効率が低下するため好ましくない。この捕集性能を改善させるために、特開昭61-129015号公報にはフィルタ表面に開口する細孔に関してその孔径が5~40 μm の小孔と40~100 μm の大孔の比を5~40倍に制御する技術が開示されている。しかしながら、この技術では表面細孔を制御するために発泡剤を添加する必要があるためコスト高になるだけでなく、圧力損失の上昇を抑えるような改善が行われていないため、エンジンに対する負荷が大きくなる。

【0005】また特開平3-284313号公報にはコーゼライト化原料中のタルク、シリカの粒度を150 μm 以上の粒子が重量%で全体の3%以下かつ45 μm 以下の粒子が重量%で全体の25%以下とすることにより、細孔制御を行い捕集性能を改善する技術が開示されている。しかしながらこの技術では、捕集性能を改善するためにタルク、シリカのみならず他の主原料であるカオリン、アルミナも粗粒な原料を使用していた。粒度の粗いカオリン、アルミナ原料を使用した上で、タルク、シリカ原料の粒度分布を制御することにより捕集性能（捕集時間）を改良することは可能であった。しかし、カオリン、アルミナも粗粒な原料を使用しているため焼成過程におけるコーゼライト形成時における反応性が悪くなりハニカム構造体の熱膨張係数が高くなるという欠点があった。

【0006】さらに特開昭58-70814号公報にはフィルタ隔壁に吹抜孔を形成することにより圧力損失を抑え捕集時間を長くするという技術が開示されているが、この技術では確かに捕集時間は長くなるが捕集効率が著しく低下するのであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような従来の多孔質セラミックハニカムフィルタでは、高い捕集効率を得ようすると、スート捕集による圧力損失の上昇が早く起こる。すなわち、圧力損失を実用レベル以下に保ったままフィルタを使用できる時間（捕集時間）が短くなる。そのため、ディーゼルエンジンを搭載する車両の排ガス系統にこのようなフィルタを取りつける場合、フィルタを1日1回再生する条件下でこのようなフィルタを使用することは困難であった。またフィルタの再生回数が増加することにより、フィルタの劣化、溶損が部分的に起こりフィルタとしての性能を著しく低下させることになる。

【0008】本発明の目的は、捕集時間が長く、再生回数が少なくても足りる多孔質セラミックハニカムフィルタを提供することにある。また、本発明の別の目的は、高温使用下における耐熱衝撃性（熱膨張率に依存）および捕集性能の二つの特性を同時に改善するようにした多孔質セラミックフィルタを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の多孔質セラミックハニカムフィルタは、固相および気相からなる混合相を気相と固相に分離するために用いる多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その気孔率が45%以上60%以下であり、その孔径100 μm 以上の細孔容積が全細孔容積の10%以下であり、その表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積（ Mm^2/g ）と、そのフィルタ表面における表面粗さ（ $\text{N}\mu\text{m}$ ）との関係が $1000\text{M}+85\text{N}\geq 530$ の範囲に有り、その流路方向の40~800 $^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数が $0.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ より小さいことを特徴とする。ここで、「細孔の比表面積」とは、単位重量当たりの多孔質ハニカム構造体の細孔の表面積をいう。ハニカム壁面に存在する細孔の面積を含み、閉塞気孔を含まない。

【0010】②上記の多孔質セラミックフィルタにおいて、その流路方向の40~800 $^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数が $0.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ より小さいことを特徴とする。

③上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の数が1000個/ mm^2 以上であることを特徴とする。

④上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その表面に開口する細孔の面積がフィルタ表面の面積の15%以上であることを特徴とする。

50 【0011】⑤上記の多孔質セラミックハニカムフィルタ

タにおいて、その平均細孔径が $40\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

⑥上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その孔径 $100\mu\text{m}$ 以上の細孔容積が全細孔容積の 10% 以下であることを特徴とする。

⑦上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その孔径 $40\mu\text{m}$ 以下の細孔容積が全細孔容積の 60% 以上であることを特徴とする。

【0012】⑧上記の多孔質セラミックハニカムフィルタにおいて、その材質がコーゼライト質であることを特徴とする。多孔質セラミックフィルタの捕集効率を 90% 以上に維持しながら捕集時間を従来技術によるフィルタよりも延長することにより実車における使用の条件を満足するフィルタを得ることが出来る。その具体的な方法として、捕集時間を延長するためにセラミックフィルタ表面にスートを捕集する面積（以下有効フィルタ面積と呼ぶ）とフィルタ表面から内部に圧力損失の上昇を抑制する連鎖し貫通した細孔の数を増加させた多孔質セラミックフィルタが有効であることを見出した。

【0013】具体的には種々の実験の結果、従来技術により作成されたフィルタの 1.5 倍の捕集時間を得ようとする表面から内部に向かって開口および貫通する全細孔の比表面積（ M ）とフィルタ表面の表面粗さ（ N ）との間に $1000M+85N\geq 530$ の関係を満たすことが必要であると見出した。フィルタ内部の連鎖孔の増加は、その表面および内部に存在する細孔の細孔比表面積の増加により得られる。即ち、同じ細孔容積である時その表面積が増加するということは細孔の数が増加することになる。そして孔の数が増加することで細孔どうしの接触する確率が高くなり連鎖性もそれに伴い良くなる。フィルタ内に存在する細孔の細孔表面積を増加させるためには、タルク原料を微粒にし小孔を数多く開けることが有効である。

【0014】一方、ディーゼルエンジンから排出されるスートはフィルタの表面で捕集されるというメカニズムから有効フィルタ面積の増加はフィルタ表面の捕集面積の増加であると考えられる。有効フィルタ面積を増加させるためには表面粗さを粗くし捕集面積を増加させることが有効である。フィルタ表面の表面粗さを粗くするにはシリカ原料を粗粒にすることが有効である。

【0015】フィルタにおける細孔比表面積、表面粗さを単独で増加させることでも捕集性能を改善することは可能であるが、細孔比表面積（ M ）とフィルタ表面の表面粗さ（ N ）との間に $1000M+85N\geq 530$ の関係を満たしながら M と N の両方ともを増加させる事が更に良い改善になる。細孔形成原料としては、特に細孔形成の寄与度の大きいものとしてタルクおよびシリカが考えられる。この二つの原料の平均粒子径が（ $2\times$ シリカの平均粒子径） \geq （タルクの平均粒子径）の関係を満たし、タルクの平均粒子径が $40\mu\text{m}$ 以下シリカの平均粒

子径が $80\mu\text{m}$ 以下である原料系を使用することで $1000M+85N\geq 530$ の関係を満足し捕集時間を延長することが可能になった。

【0016】タルクとシリカの粒度の組み合わせとしては、図1に示すように次のような一般的なケースが考えられる。ケース1の場合、タルクとシリカの粒度が両方とも細かいので両原料とも粒子形状の効果が現れず原料が均一に分散するため、多くの小孔が満遍なく存在する事になり連鎖する細孔が増加し細孔比表面積（ M ）は増える結果となるが、しかし粒子が細かいため表面粗さ（ N ）の増加は望めない。

【0017】ケース2の場合、タルクは粒度が細かいので粒子形状の効果が現れず均一に分散している。またシリカは粗いが粒子自体が球状であるために粗いが故に受ける形状の効果（粗い粒子がリブの中央付近に集まる）が現れ難く、これも均一に分散している。故に、表面に位置する粗いシリカが表面粗さ（ N ）を増加し、また細かいタルクが全体的に小孔を増加させ細孔比表面積（ M ）をも増加させる事になり最も良好である。

【0018】ケース3の場合、シリカ原料は細かいので均一に分散する。しかし、タルク原料は粗くて層状であるために粒子形状の効果が現れやすくリブ中心部分に集まりやすい。故に、フィルタ表面に粗い粒子が集まり難く表面粗さ（ N ）の増加が望めない。また、フィルタ中心部にも粗い粒子が多く存在し大孔が生じる事になるために細孔比表面積（ M ）も少なくなりそれに伴い細孔の連鎖性も悪くなる。

【0019】ケース4の場合、タルク、シリカ原料とも粗いためタルクはリブ中心に集まり、シリカは全体的に均一に分散することになる。従って、フィルタ表面に存在する粗いシリカ粒子によって表面粗さ（ N ）は増加するものの全体的に粒子が粗いため大孔しか生じず細孔比表面積（ M ）は少なくなりそれに伴い連鎖性については悪くなる。

【0020】

【作用および発明の効果】本発明によれば、セラミックフィルタの有効フィルタ面積とフィルタ表面から内部への連鎖し貫通した細孔の数を増加させることにより、従来技術よりも捕集時間が長く、再生回数の少ないハニカムフィルタが得られる。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例について述べる。本発明による多孔質セラミックフィルタは、例えば以下のようにして製造する。まず、コーゼライト理論組成点を中心とした SiO_2 ： $42\sim 56$ 重量%、 Al_2O_3 ： $30\sim 45$ 重量%、 MgO ： $12\sim 16$ 重量%の領域となるようにタルク、カオリン、アルミナ、シリカ、およびその他のコーゼライト化原料を調合し、この混合物にグラファイト等の造孔剤を $0\sim 50$ 重量%加え、さらにメチルセルローズ、界面活性剤等の成形助剤、水、ア

ルコール等の溶媒を加えて混合混練し、押し出し成形によってハニカム構造体とする。このハニカム構造体をコーゼライト化反応が十分進行し得る温度で焼成した後、貫通孔の一方端と他方端とを交互に閉塞（千鳥目封じ止め）し、所定のセラミックフィルタを得る。

【0022】本発明の実施例をさらに具体例を挙げて説明する。本発明の例証試料として表1に示すような種々の粒度のコーゼライト化原料を準備した。これらを混練混合し、リブ厚：0.45mm、サイズ：118φmm×152Lmmに成形してセラミックフィルタとした。これらのセラミックフィルタについて、水銀圧入法により気孔率、細孔分布、および細孔比表面積の測定を行った。また、接触法により表面粗さの測定を行った。*

* 表面開口細孔については画像処理装置を用いて解析を行った。さらに、フィルタ特性として捕集効率、圧力損失の測定を行った。

【0023】その結果を表1および表2に示す。表1中、試料番号1～8を比較例、9～17を本発明の実施例とした。表1中の試料番号1～17の特性を表2に示す。表2中の捕集時間の測定は、圧力損失の値が 1.6×10^3 mmH₂Oに上昇するまでの時間を測定して行った。圧力損失の測定結果を図2に示す。なお、試料番号3および4については捕集効率が低いため、図示されていない。

【0024】

【表1】

試料番号	タルク 平均 粒子径 (μ m)	シリカ 平均 粒子径 (μ m)	カオリン 平均 粒子径 (μ m)	アルミナ 平均 粒子径 (μ m)	タルク 平均粒子径 ／シリカ 平均粒子径	グラファイト 添加量 (%)	
3	60.0	85.0	8.5	5.5	0.75	20	比較例
4	22.3	100.0	3.3	1.8	2.23	20	
5	30.0	使用せず	8.5	5.5	—	20	
6	80.0	19.8	3.3	1.8	4.04	20	
7	22.3	6.0	3.3	1.8	3.72	20	
8	11.3	5.0	3.3	1.8	2.26	25	実施例
9	40.0	20.0	3.3	1.8	2.00	30	
10	40.0	31.0	3.3	1.8	1.29	10	
11	22.3	19.8	3.3	1.8	1.13	15	
12	22.3	19.8	3.3	1.8	1.13	20	
13	10.0	40.0	3.3	1.8	0.25	20	
14	40.0	40.0	4.5	1.8	1.00	20	
15	10.9	19.8	3.3	1.8	0.55	25	
16	3.8	19.8	3.3	1.8	0.19	30	
17	3.8	6.0	3.3	1.8	0.63	30	

【0025】

【表2】

試料番号	細孔比表面積 (m^2/g)	表面粗さ (μm)	気孔率 (%)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}C$)	1000M+85N 値	細孔容積		平均孔径 (μm)	表面開口細孔		捕集 効率 (%)	捕集 時間 (分)
						$\leq 40\mu m$ (%)	$\geq 100\mu m$ (%)		総数 (個/ mm^2)	面積率 (%)		
3	0.05	7.1	53	0.93	564	54.8	11.2	42.1	700	18.3	54.0	>50
4	0.10	6.8	56	0.41	578	52.1	12.4	20.0	1000	16.3	61.0	>50
5	0.07	3.8	49	0.56	393	89.4	3.1	14.1	2200	15.0	95.0	10.0
6	0.11	4.2	53	0.44	467	58.9	9.0	33.8	1100	16.3	90.0	10.7
7	0.19	3.7	51	0.28	505	93.8	2.3	10.9	2100	17.1	97.3	13.0
8	0.25	3.1	49	0.19	523	91.0	2.8	19.2	3800	17.0	94.3	14.9
9	0.14	4.5	54	0.29	531	62.0	5.9	34.0	1000	15.8	90.3	15.0
10	0.15	7.4	45	0.33	779	73.7	5.7	24.6	900	11.1	90.5	20.9
11	0.10	5.1	46	0.08	534	89.7	3.0	15.0	1400	17.4	97.6	15.1
12	0.17	5.2	52	0.10	612	91.1	2.9	14.8	1800	16.1	99.0	21.5
13	0.22	6.5	55	0.23	773	86.2	3.5	18.3	2400	15.7	90.1	35.1
14	0.09	6.9	55	0.46	677	60.4	7.5	34.6	1200	15.2	90.2	28.5
15	0.35	3.8	53	0.08	573	96.1	1.8	6.9	4100	18.3	97.6	29.6
16	0.29	4.3	50	0.01	556	90.8	3.0	9.9	4500	16.1	96.7	28.1
17	0.40	2.3	47	0.01	596	97.1	0.9	5.1	5600	15.8	98.6	19.9

【0026】表2中の試料番号3、4のように、圧力損失を低下させるためタルク、シリカ等の粒度を過度に大きくした場合、孔径：100 μm 以上の気孔が増加して大幅に捕集効率が低下するため実使用において利用範囲が限定される。以上より、捕集効率維持の観点から孔径：100 μm 以上の気孔の割合を10%以下に抑えるため、特に使用シリカ粒度を80 μm 以下にすることが好ましい。

【0027】表2中の試料番号5～17の捕集時間を、細孔比表面積（M： m^2/g ）と表面粗さ（N： μm ）とに対してプロットした結果を図3に示す。白丸は試料番号5～8を、黒丸は試料番号9～17を示す。また、データの横の数字は試料番号を、カッコ内の数字は捕集時間（分）を示す。図より明らかなように、捕集時間は細孔比表面積（M）と表面粗さ（N）とに強く依存する。試料番号5に比較例として示したシリカ不使用の従

来品に対して最低1.5倍の捕集時間が実使用において必要なことから、試料番号8、9、および11（捕集時間が従来品の1.5倍付近）より $1000M+85N \geq 530$ なる関係を得、この関係を満たす細孔比表面積（M）と表面粗さ（N）とを有するフィルタが捕集時間において優れたものであることが判明した。表2中の試料番号9～17に示すように、一般的に $1000M+85N$ の値が大きいほど長い捕集時間が得られる。

【0028】一方、試料番号10のように表面開口細孔の数が 1000 個/ mm^2 未満になると捕集面における通気性が減少し、 $1000M+85N$ の値が同レベルのもの（試料番号13）に対して捕集時間が短縮する。また、試料番号14のように $40\mu\text{m}$ 以下の小孔の割合が60%と低くなると、 $1000M+85N$ の値が同レベルのもの（試料番号15）に対して捕集時間が短縮する。以上のように、 $40\mu\text{m}$ 以下の小孔が多く、表面開口細孔の数（または面積率）がより多いほど捕集時間延長においては好ましい。

【0029】 $1000M+85N \geq 530$ なる関係を満たす特性を有するフィルタの製造方法は以下の通りである。使用原料のうちタルクとシリカによって細孔比表面積（M）と表面粗さ（N）の制御が可能であり、特に使用シリカ粒度に対してその2倍以下の粒度のタルクを使用することにより目的とするフィルタが得られる。

【0030】表2中の試料番号17のようにタルク粒度、シリカ粒度ともに小さい場合、小孔の数が増加して連鎖性がよくなるため細孔比表面積（M）の値が大きく改善され、捕集時間の延長が達成できる。表2中の試料番号14のようにタルク粒度、シリカ粒度ともに比較的大きい場合、粒度の大きなシリカによる大きな表面開口気孔形成により表面粗さ（N）の値が大きく改善され、捕集時間の延長が達成できる。

【0031】表2中の試料番号13のようにタルク粒度を小さくシリカ粒度を大きくした場合、粒度の小さいタルクがリブ内に満遍なく分散することで連鎖性がよくなることで細孔比表面積（M）の値が大きく改善されると同時に、粒度の大きなシリカの大きな表面開口気孔形成により表面粗さ（N）の値が大きく改善され、捕集時間が大きく延長できる。

【0032】表2中の試料番号6、7および8のようにタルク粒度がシリカ粒度の2倍より大きくなる場合、特

にタルク粒度をより大きくシリカ粒度をより小さくした場合、タルクは層状であり、粒度が大きいと押し出し成形のためリブ内部に集まることで閉塞した大孔が増し、連鎖性が悪くなることで細孔比表面積（M）の値が低下すると同時に、粒度の小さなシリカは大きな表面開口気孔を形成できないため表面粗さ（N）の値も低下する。このため、捕集時間の延長効果が薄い。特にタルクについては、粒度を $40\mu\text{m}$ 以下にすることで表面細孔に比して内部閉塞孔を減少することができる。

10 【0033】以上のように、使用シリカ粒度に対してその2倍以下の粒度のタルクを使用することにより、 $1000M+85N \geq 530$ なる関係を満たす細孔比表面積（M）と表面粗さ（N）を有するフィルタが得られ、これが捕集時間が従来の1.5倍以上という優れたフィルタである。また、フィルタの低熱膨張率は耐熱衝撃性を向上させるために重要である。フィルタの熱膨張率が過度に大きいと、フィルタ再生時に微粒子燃焼によるフィルタ内の温度差によりクラック発生などの問題が引き起こされ、フィルタの寿命を短縮することになるためである。

20 【0034】本発明では、できるだけ微粒なカオリン、アルミナ原料を使用することにより、コージェライト形成時における反応性を良くし熱膨張係数を低くした。具体的には、表1に示すように製造時に使用する原料のうちカオリン： $5\mu\text{m}$ 以下、アルミナ： $2\mu\text{m}$ 以下とすることにより、表2に示すようにその熱膨張率を $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下にすることができた。またカオリン、アルミナ原料を微粒にすることにより若干ではあるがフィルタ隔壁内に小孔を開けることになりフィルタの細孔の

30 連通性も改善することになる。更にその上でタルク、シリカの原料粒度を調整し捕集性能（捕集時間）を改善した。

【0035】また、気孔率（45%）を確保するために造孔剤をある程度の量使用することが望ましい。

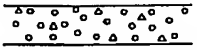
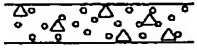
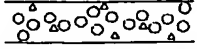

【図面の簡単な説明】

【図1】タルクとシリカの粒度が細孔比表面積とフィルタの表面粗さに及ぼす効果を示した説明図である。

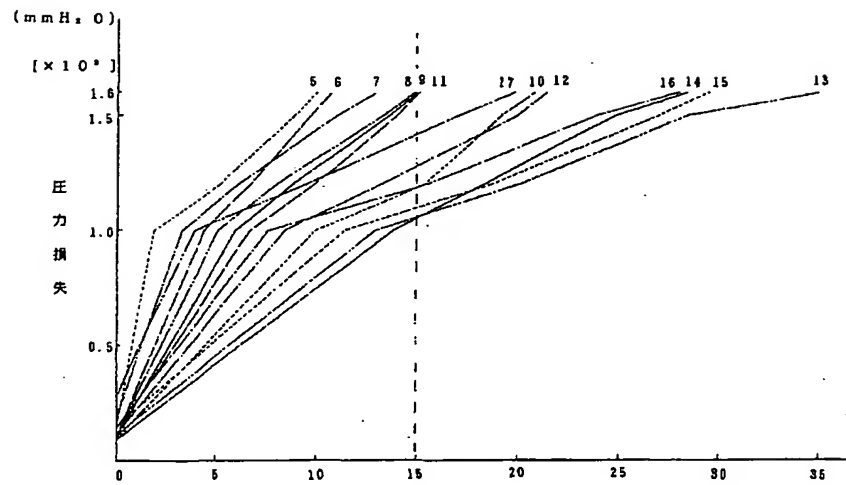
【図2】スート捕集による圧力損失の上昇を測定時間に対してプロットした図である。

40 【図3】捕集時間の測定結果を細孔比表面積およびフィルタの表面粗さに対してプロットした図である。

【図1】

	ケルク 粒度	シリカ 粒度	得出品内での ケルク (○)、シリカ (△) 原料分散状態	シリカ比 表面積 (M)	表面積 (N)
ケース1	細かい	細かい		○	×
ケース2	細かい	粗い		○	○
ケース3	粗い	細かい		×	×
ケース4	粗い	粗い		×	○

【図2】



【図3】

